

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

J1046 U.S. PTO  
09/808016  
03/15/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 3月31日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-098262

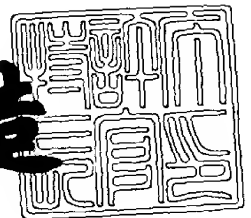
出 願 人  
Applicant (s):

キャノン販売株式会社  
株式会社半導体プロセス研究所

2001年 2月16日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3008743

|          |                                       |
|----------|---------------------------------------|
| 【書類名】    | 特許願                                   |
| 【整理番号】   | SPL78                                 |
| 【提出日】    | 平成12年 3月31日                           |
| 【あて先】    | 特許庁長官殿                                |
| 【国際特許分類】 | H01L 21/306                           |
| 【発明者】    |                                       |
| 【住所又は居所】 | 東京都港区港南 2 - 1 3 - 2 9 株式会社半導体プロセス研究所内 |
| 【氏名】     | 前田 和夫                                 |
| 【発明者】    |                                       |
| 【住所又は居所】 | 東京都港区港南 2 - 1 3 - 2 9 株式会社半導体プロセス研究所内 |
| 【氏名】     | 鈴木 摂                                  |
| 【発明者】    |                                       |
| 【住所又は居所】 | 東京都港区港南 2 - 1 3 - 2 9 株式会社半導体プロセス研究所内 |
| 【氏名】     | 安住 孝芳                                 |
| 【発明者】    |                                       |
| 【住所又は居所】 | 東京都港区三田 3 - 1 1 - 2 8 キヤノン販売株式会社内     |
| 【氏名】     | 佐々木 清隆                                |
| 【特許出願人】  |                                       |
| 【識別番号】   | 390002761                             |
| 【氏名又は名称】 | キヤノン販売株式会社                            |
| 【特許出願人】  |                                       |
| 【識別番号】   | 391007873                             |
| 【氏名又は名称】 | 株式会社半導体プロセス研究所                        |
| 【代理人】    |                                       |
| 【識別番号】   | 100091672                             |

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町3丁目11番7号 山西ビル  
4階

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡本 啓三

【電話番号】 03-3663-2663

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013701

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9716147

【包括委任状番号】 9722731

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 被成膜面の改質方法及び半導体装置の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 被成膜基板の被成膜面に絶縁膜を成膜する前の前記被成膜面に、アンモニア、ヒドラジン、アミン、アミノ化合物或いはこれらの誘導体を含むガス、又は水溶液を接触させる工程と、

次いで、過酸化水素、オゾン、酸素、硝酸、硫酸或いはこれらの誘導体を含むガス又は水溶液を前記被成膜面に接触させる工程とを有することを特徴とする被成膜面の改質方法。

【請求項 2】 前記被成膜面には、熱酸化により形成された、若しくは熱的化學気相成長により形成された、或いはプラズマ励起化學気相成長により形成されたシリコン酸化膜、又は熱的化學気相成長により形成された、或いはプラズマ励起化學気相成長により形成されたシリコン窒化膜のうち何れか一が露出していることを特徴とする請求項 1 記載の被成膜面の改質方法。

【請求項 3】 前記被成膜面には、前記シリコン酸化膜又は前記シリコン窒化膜のうち何れか一のほかに、半導体層又は金属層のうち何れか一が露出していることを特徴とする請求項 2 記載の被成膜面の改質方法。

【請求項 4】 前記アミンは、化学式  $\text{NR}_n\text{H}_{3-n}$  ( $n = 1, 2, 3$ , R : アルキル基) を有する化合物であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れか一に記載の被成膜面の改質方法。

【請求項 5】 前記アミノ化合物は、化学式  $\text{RNH}_2$  (R : 有機基) を有する化合物であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れか一に記載の被成膜面の改質方法。

【請求項 6】 被成膜基板の被成膜面に絶縁膜を成膜する前の前記被成膜面に、アンモニア、ヒドラジン、アミン、アミノ化合物或いはこれらの誘導体を含むガス、又は水溶液を接触させる工程と、

次いで、過酸化水素、オゾン、酸素、硝酸、硫酸或いはこれらの誘導体を含むガス又は水溶液を前記被成膜面に接触させる工程と、

前記改質された被成膜面に絶縁膜を形成する工程とを有することを特徴とする

半導体装置の製造方法。

【請求項 7】 前記絶縁膜は、オゾン含有ガスとテトラエチルオルソシリケートとを含む反応ガスを用いた熱的化学気相成長により成膜されたシリコン含有絶縁膜であることを特徴とする請求項 6 記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、被成膜面の改質方法及び半導体装置の製造方法に関し、より詳しくは、特に酸素 ( $O_2$ ) 中にオゾン ( $O_3$ ) を含むオゾン含有ガスとテトラエチルオルソシリケート (TetraEthylOrthoSilicate : TEOS) とを含んだ反応ガス (以下、 $O_3$ /TEOS 反応ガスと記す。) を用いた熱的化学気相成長法 (熱 CVD 法) により成膜する前に被成膜面への成膜における下地依存性 (以下、表面依存性と称することもある。) を改善する被成膜面の改質方法及びこの改質方法を用いた半導体装置の製造方法に関する。下地依存性とは、被成膜面に成長させる CVD 膜の成膜が被成膜面の化学的な性質によって成長レート等に関して影響を受けることをいう。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体装置の超高密度化及び多層配線化に伴い、表面の平坦性、凹部埋め込み性及び段差被覆性 (ステップカバレッジ性) に優れ、かつ水分や不純物の透過を抑制する絶縁膜の成膜技術の開発が要望されている。これらの要求を満たす絶縁膜の成膜技術として、 $O_3$ /TEOS 反応ガスを用いた CVD 法により成膜する方法がある。この場合、 $O_3$  濃度が高いほど優れた膜質が得られる。

【0003】

一方、その成膜状態は被成膜面の状態に強く依存し、このような下地依存性の影響は  $O_3$  濃度が低い (Low  $O_3$ ) 条件下ではみられないが、 $O_3$  濃度が高い (High  $O_3$ ) 成膜条件下で顕著に現れる。

なお、以下、 $O_3$  濃度が高い  $O_3$ /TEOS 反応ガスを High  $O_3$ /TEOS 反応ガスと称し、この反応ガスを用いた CVD 法により成膜された二酸化シリコン膜を High  $O_3$ /

TEOS  $\text{SiO}_2$  膜と称する。 $\text{O}_3$ 濃度が低い $\text{O}_2/\text{TEOS}$ 反応ガスをLow  $\text{O}_3/\text{TEOS}$  反応ガスと称し、この反応ガスを用いたCVD法により成膜された二酸化シリコン膜をLow  $\text{O}_3/\text{TEOS}$   $\text{SiO}_2$ 膜と称する。さらに、すべての $\text{O}_3$ 濃度を含む $\text{O}_3/\text{TEOS}$  反応ガスを用いたCVD法により成膜された二酸化シリコン膜を単に $\text{O}_3/\text{TEOS}$   $\text{SiO}_2$ 膜と称する。

## 【 0 0 0 4 】

図9は下地依存性の影響により異常成長した状態を示す断面図である。

従来、このような下地依存性を消去するため、図10(a)乃至(d)に示すような方法が採られている。同図中、図9と同じものには同じ符号を付している。即ち、

- (i) 被成膜面にプラズマ照射する方法(図10(a))、
  - (ii) 被成膜面をプラズマCVD $\text{SiO}_2$ 膜で覆う方法(図10(b))、
  - (iii) High  $\text{O}_3/\text{TEOS}$  CVD  $\text{SiO}_2$  膜の成膜前に下地層としてLow  $\text{O}_3/\text{TEOS}$  CVD  $\text{SiO}_2$ 膜を形成する方法(図10(c))、
  - (iv) 薄い膜厚のLow  $\text{O}_3/\text{TEOS}$  CVD  $\text{SiO}_2$ 膜を形成し、その表面をプラズマ照射した後、High  $\text{O}_3/\text{TEOS}$  CVD  $\text{SiO}_2$  膜を形成する方法(図10(d))
- などがある。なお、上記(iii)と(iv)は、Low  $\text{O}_3/\text{TEOS}$  CVD  $\text{SiO}_2$ 膜とHigh  $\text{O}_3/\text{TEOS}$  CVD  $\text{SiO}_2$  膜の二重層を用いることとなる。

## 【 0 0 0 5 】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来例の被成膜面の改質方法では、それぞれ以下のような問題がある。即ち、

- (i) プラズマ照射による改質方法では、下地依存性の抑制効果が現れる条件にばらつきがあった。このため、プラズマによる改質条件はすべての被成膜基板表面について共通化及び標準化できるというわけではなく、その都度最適化が必要であった。しかもプラズマ照射のために、プラズマCVD装置が別途必要である。

## 【 0 0 0 6 】

- (ii) 被成膜面をプラズマCVD $\text{SiO}_2$ 膜被覆によって改質する方法では、プラ

プラズマCVDによる成膜条件によってはHigh  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜との適合性が優れた膜が得られ、従って、その膜を下地膜として被成膜基板表面を覆えば優れた膜質のHigh  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜が得られる。しかし、プラズマCVD  $SiO_2$  膜は、本質的に段差被覆性が悪く、微細パターン化には適していない。また、プラズマCVD装置が別途必要である。

## 【 0 0 0 7 】

(iii) Low  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜被覆による改質方法では、Low  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜はHigh  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜と極めて相性がよく、表面依存性を消去できる。しかし、Low  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜は等方的な成膜特性を有する上に、この場合の下地膜としては少なくとも100nmの膜厚が必要である。従って、微細パターンには不向きである。

## 【 0 0 0 8 】

一方、Low  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜の代わりに、低圧下での $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜を下地として用い、表面依存性を消去する方法も試みられている。しかし、これは本質的にはLow  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜と同等であり、同様な理由で微細パターンには向いていない。

(iv) Low  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜被覆とその後のプラズマ照射による改質方法では、工程が複雑になる。

## 【 0 0 0 9 】

このように、従来の被成膜面の改質方法では、総じて狭く且つ深い凹部を埋め込むことにあまり適していない。従って、高密度化が要求される今日、CVD法による成膜を用いて膜質の優れた層間絶縁膜やカバー絶縁膜を得るとともに、特に狭くて深い凹部を埋め込む方法が望まれている。

本発明は、上記の従来例の問題点に鑑みて創作されたものであり、プラズマ照射或いは高温加熱、真空中の処理等の付加的なエネルギーを用いることなく、極めて簡単な手法により被成膜面への成膜に対する下地依存性をほぼ完全に消去することができる被成膜面の改質方法及びこの改質方法を用いた半導体装置の製造方法を提供するものである。

## 【 0 0 1 0 】

## 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、請求項 1 記載の発明は、被成膜面の改質方法に係り、被成膜基板の被成膜面に絶縁膜を成膜する前の前記被成膜面に、アンモニア、ヒドラジン、アミン、アミノ化合物或いはこれらの誘導体を含むガス、又は水溶液を接触させる工程と、次いで、過酸化水素、オゾン、酸素、硝酸、硫酸或いはこれらの誘導体を含むガス又は水溶液を前記被成膜面に接触させる工程とを有することを特徴とし、

請求項 2 記載の発明は、請求項 1 記載の被成膜面の改質方法に係り、前記被成膜面には、熱酸化により形成された、若しくは熱的化学気相成長により形成された、或いはプラズマ励起化学気相成長により形成されたシリコン酸化膜、又は熱的化学気相成長により形成された、或いはプラズマ励起化学気相成長により形成されたシリコン窒化膜のうち何れか一が露出していることを特徴とし、

請求項 3 記載の発明は、請求項 2 記載の被成膜面の改質方法に係り、前記被成膜面には、前記シリコン酸化膜又は前記シリコン窒化膜のうち何れか一のほかに、半導体層又は金属層のうち何れか一が露出していることを特徴とし、

請求項 4 記載発明は、請求項 1 乃至 3 の何れか一に記載の被成膜面の改質方法に係り、前記アミンは、化学式  $\text{NR}_n\text{H}_{3-n}$  ( $n = 1, 2, 3$ ,  $\text{R}$ : アルキル基) を有する化合物であることを特徴とし、

請求項 5 記載の発明は、請求項 1 乃至 3 の何れか一に記載の被成膜面の改質方法に係り、前記アミノ化合物は、化学式  $\text{RNH}_2$  ( $\text{R}$ : 有機基) を有する化合物であることを特徴としている。

## 【0011】

請求項 6 記載の発明は、半導体装置の製造方法に係り、被成膜基板の被成膜面に絶縁膜を成膜する前の前記被成膜面に、アンモニア、ヒドラジン、アミン、アミノ化合物或いはこれらの誘導体を含むガス、又は水溶液を接触させる工程と、次いで、過酸化水素、オゾン、酸素、硝酸、硫酸或いはこれらの誘導体を含むガス又は水溶液を前記被成膜面に接触させる工程と、前記改質された被成膜面に絶縁膜を形成する工程とを有することを特徴とし、

請求項 7 記載の発明は、請求項 6 記載の半導体装置の製造方法に係り、前記絶



縁膜は、オゾン含有ガスとテトラエチルオルソシリケートとを含む反応ガスを用いた熱的化学気相成長により成膜されたシリコン含有絶縁膜であることを特徴としている。

## 【 0 0 1 2 】

以下に、上記本発明の構成により奏される作用・効果を説明する。

本発明の被成膜面の改質方法においては、被成膜面にアンモニア、ヒドラジン、アミン、アミノ化合物或いはこれらの誘導体を含むガス、又は水溶液を接触させ、続いて、被成膜面に過酸化水素、オゾン、酸素、硝酸、硫酸或いはこれらの誘導体を含むガス又は水溶液を接触させている。

## 【 0 0 1 3 】

即ち、アンモニア、ヒドラジン、アミン、アミノ化合物或いはこれらの誘導体を含むガスや水溶液は被成膜面に露出しているシリコン酸化膜やシリコン窒化膜に対してエッチング作用を有している。このようにしてエッチングされたシリコン酸化膜やシリコン窒化膜の表面は化学的に活性な状態となり、続いて、この活性な被成膜面に過酸化水素、オゾン、酸素、硝酸、硫酸或いはこれらの誘導体を含むガス又は水溶液を接触させることにより、被成膜面は容易に酸化され、被成膜面に薄い酸化膜を形成することができる。

## 【 0 0 1 4 】

本願発明者の調査によれば、上記のように、被成膜面としてのシリコン窒化膜等の表面をエッチング後に酸化処理により新たに極めて薄い酸化膜が形成されると、その被成膜面上にHigh  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜を形成した場合、被成膜面と極めて相性がよく、下地依存性を示さないことが確認された。しかしながら、シリコン窒化膜は非常に安定な化合物であって、室温付近では容易に酸化されず、酸素を用いた熱酸化法では、1000℃付近の高温下での熱処理を要する。このような高温処理は、被成膜基板を構成する半導体装置の構造を破壊してしまうため用いることはできない。

## 【 0 0 1 5 】

この発明によれば、被成膜面に対してエッチングしてまず化学的に活性化した後、続いて被成膜面を酸化している。このため、室温付近という低温で被成膜

面の酸化が可能であり、これにより容易に下地依存性を消去することができる。

特に、アンモニア、或いはヒドラジン化合物を含む水溶液は表面張力が小さく、またガスを用いる場合には特に狭く且つ深い凹部内にも改質材が行き渡って、そのような微細な凹部内の下地依存性を消去することが可能である。

#### 【 0 0 1 6 】

従って、上記のようにして下地依存性を消去した被成膜面に熱CVD法等により成膜した場合、表面荒れやボイド等のない膜質の優れた層間絶縁膜やカバー絶縁膜を成膜速度の低下をきたすことなく形成することができるとともに、狭く且つ深い凹部を完全に埋め込むことができる。

#### 【 0 0 1 7 】

##### 【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。

（この発明に至った経過及びこの発明の原理）

本発明に至った経過、及びこの発明の原理について説明する。

被成膜面としてシリコン酸化膜（ $\text{SiO}_2$ 膜等）やシリコン窒化膜（化学式 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜等で表されるが、以下SiN膜と略称することもある。）等の表面に成膜した場合、成膜状態は被成膜基板の被成膜面の状態に強く依存し、その成膜は異常成長を示す。例えば、シリコン酸化膜やシリコン窒化膜等の露出した被成膜面に種々の製法で成膜されるもののうち、熱酸化膜、 $\text{O}_3/\text{TEOS}$  反応ガスとの適合性が得られていないプラズマCVD膜、又は減圧熱CVD法により成膜された下地絶縁膜の表面に成膜する場合に、下地絶縁膜表面の化学的な性質による影響を強く受けて、形成膜のポーラス化や表面荒れが生じたり、成膜速度の低下が生じたりする。

#### 【 0 0 1 8 】

これらのシリコン酸化膜やシリコン窒化膜の表面は、空气中即ち湿度の存在するクリーンルーム内においては、放置により $\text{H}_2\text{O}$ の吸着或いはOH基による水和状態が存在し、その表面は化学的に不活性な状態となり、また親水性を示す。これが、High  $\text{O}_3/\text{TEOS}$  NSG膜（NSG膜とはリンやボロン等の不純物を含まないシリコン酸化膜のことをいう。）の形成において、油性を示す $\text{O}_3/\text{TEOS}$  反応ガス

の中間的な反応生成物のスムーズかつ均一な表面への吸着及びそれによる均一な成膜や埋め込み性、或いは均一な流動性を阻害する要因となっている。

## 【0019】

従って、成膜時に被成膜面に中間生成物の吸着サイトを増加させ、均一な吸着を促進すれば、異常な成膜現象を抑制することができると考えられる。

従来の被成膜面の改質処理のうち、プラズマ照射においては、表面の水分等がプラズマ照射と熱により除去されるとともに、被成膜面を形成する絶縁膜中に欠陥が導入され、かつ被成膜面に微小な表面凹凸が形成される。この絶縁膜中の欠陥及び微小な表面凹凸が $O_3$ /TEOS 反応ガスの中間的生成物の表面吸着サイトとして働くと考えられる。

## 【0020】

下地層としてLow  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$ 膜を用いる改質方法の場合も、Low  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$ 膜はHigh  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜と比較して膜質が劣り、膜中に多くの欠陥を含み、これらの欠陥が中間生成物の吸着サイトとなり、中間生成物の均一な吸着を促進していると考えられる。

被成膜面を形成する熱酸化膜、或いは熱CVD法によるシリコン酸化膜或いはシリコン窒化膜は、極めて膜質に優れ熱的に安定であり、膜中に多くの欠陥を含まない。これらの表面に化学的にシリコン酸化膜を形成しようとしても、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜は化学的に安定であって、その直接酸化には1000℃程度の高温を要する。

## 【0021】

ところで、無機及び有機のアルカリ水溶液がこれらのシリコン酸化膜、シリコン窒化膜の表面を溶解してエッチング作用をすることは良く知られている。これらのエッチング材によりエッチングされた被成膜面は、化学的に活性であり、かつ微小な凹凸或いはエッチング孔を生じている。これらの多量のエッチング孔が形成されている状態をポーラスな状態と呼ぶ。このような表面はエッチング孔により表面積が増大し、また化学的に活性であるので、酸化剤によって容易に酸化され、表面に極めて薄い酸化層を形成し得ると考えられる。

## 【0022】

このように化学的に形成されたシリコン酸化膜は、膜中に多くの欠陥を含み、かつその表面はポーラスとなると考えられる。これらの膜中の欠陥及び微小な表面の凹凸が $O_3$ /TEOS 反応ガスの中間的生成物の表面吸着サイトとして働き、中間生成物の均一な表面吸着を促進して、High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜の成膜を促進し、下地依存性を完全に消去させて、シリコン基板表面に成膜した場合と全く同一の成長速度、膜質を保持して膜形成を行うことができた。

### 【 0 0 2 3 】

この発明に用い得る改質材として用いるエッチング材と酸化剤を以下に列挙し、簡単に説明する。

#### (エッチング材)

この発明では、エッチング材として、無機又は有機のアルカリである、アンモニア ( $NH_3$ ) やヒドラジン ( $(NH_2)_2$ )、或いはアミノ基 ( $-NH_2$ ) をベースとする化合物を用いる。エッチング材として無機又は有機のアルカリを用いる理由は、シリコン酸化膜やシリコン窒化膜の種類によらずエッチングレートがほぼ同じとすることができること、表面依存性を完全に解消できることのためである。これに対して、フッ素系のエッチング材を用いた場合、シリコン窒化膜のエッチングレートに比較してシリコン酸化膜のエッチングレートが極端に速いこと、特にシリコン酸化膜からなる被成膜面の表面依存性を解消することが困難なことのためである

#### (a) アンモニア ( $NH_3$ )

常温で気体である。その水溶液は、アンモニア水  $NH_3 \cdot H_2O$  となる。なお、以下の説明では、便宜上、アンモニア水を水酸化アンモニウム  $NH_4OH$  と称する場合もある。

また、水酸化アンモニウムの誘導体として、化学式  $HN_nR_{4-n}(OH)$  ( $n = 1 \sim 4$ ,  $R$ : アルキル基) で示される化合物を用いることができる。例えば、上記化学式において、 $n = 2$  とし、 $R$  を  $CH_3$  とした場合、水酸化ジメチルアンモニウム ( $N(CH_3)_2H_2OH$ ) である。

### 【 0 0 2 4 】

#### (b) ヒドラジン ( $(NH_2)_2$ )

常温で液体である。水溶液はヒドラジン-水和物 ( $N_2H_4H_2O, N_2H_5OH$ ) となり、アルカリとなる。ヒドラジンの誘導体として、 $(NR_2)_2$  ( $R$  は  $CH_3, C_2H_5, C_3H_7$  等のアルキル基や、アリール基 (ベンゼン核を含む) など) を用いることができる。なお、 $R$  が  $CH_3$  の場合、ジメチルヒドラジン  $N_2(CH_3)_4$  である。

【 0 0 2 5 】

(c) アミン

アンモニアの水素原子がアルキル基、アリール基 (ベンゼン核を含む) など有機基 ( $R$ ) で置換された化合物であり、有機アルカリに属する。

アミンとして、 $NR_n H_{3-n}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) などを用いることができる。

(d) アミノ化合物

アミノ基 ( $-NH_2$ ) を有する有機化合物である。

【 0 0 2 6 】

アミノ化合物として、アミノベンゼン (アニリン) ( $C_6H_5NH_2$ )、アミノフェノール ( $C_6H_4NH_2OH$ ) などを用いることができる。

これらのエッチング材 (a) ~ (d) における共通点はアルカリとしての特徴を有していることと、水溶液或いは溶液として用いることができることであり、シリコン酸化物やシリコン窒化物の被成膜面において吸着し、優れた濡れ性を示すことである。従って、この発明のエッチング材は上記 (a) ~ (d) の具体例に限られず、このような性質を有するものであれば、この発明のエッチング材として用いることができる。

(酸化剤)

この発明では、酸化剤として、過酸化水素、オゾン、酸素、硝酸、硫酸或いはこれらの誘導体を含むガス又は水溶液を用いる。

(a) 過酸化水素

常温で液体である。乖離して水 ( $H_2 O$ ) と発生期の酸素 ( $O$ ) を生ずる。強い酸化剤として知られている。

【 0 0 2 7 】

(b) オゾン

常温で気体である。乖離して酸素分子 ( $O_2$ ) と発生期の酸素原子 ( $O$ ) を生

ずる。また、水に溶解してオゾン水となり、酸化剤として用いることができる。

(c) 硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) 及び硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

ともに常温で液体であり、濃度の高いものは酸化性を示す。また、亜硝酸 ( $\text{HNO}_2$ )、亜硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) も酸化剤として用いることができる。

【 0 0 2 8 】

これらの酸化剤 (a) ~ (c) における共通点は、気相或いは溶液中で酸化剤としての特徴を有していることと、ガス、水溶液或いは溶液として用いることができることと、シリコン酸化物やシリコン窒化物の被成膜面において吸着し、優れた濡れ性を示し、かつ生成したシリコン酸化物を溶解しないことである。従って、この発明の酸化剤は上記 (a) ~ (c) の具体例に限られず、このような性質を有するものであれば、この発明の酸化剤として用いることができる。

(被成膜面の改質方法及び半導体装置の製造方法)

次に、本発明の実施の形態の被成膜面の改質方法及びこの改質方法を用いた半導体装置の製造方法について説明する。

【 0 0 2 9 】

図 1 (a) 乃至 (c) は本発明の実施の形態の被成膜面の改質方法及びこの改質方法を用いた半導体装置の製造方法を示すフローチャートであり、図 2 (a) 乃至 (d) は本発明の実施の形態の被成膜面の改質方法及び半導体装置の製造方法を示す断面図である。

まず、シリコンからなる半導体基板 1 1 上に下地層 1 2 を形成する。下地層 1 2 としてシリコン酸化膜を形成する場合は、半導体基板 1 1 を酸化炉内に入れ、酸素雰囲気中で約 1 1 0 0 °C に加熱する。これにより、図 2 (a) に示すように、半導体基板 1 1 表面が酸化し、 $\text{SiO}_2$  からなる熱酸化膜 (下地層) 1 2 が形成される。

【 0 0 3 0 】

また、下地層 1 2 としてシリコン窒化膜を形成する場合は、シリコンからなる半導体基板を減圧 C V D 装置内に入れ、ジクロールシラン ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ) とアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) からなる反応ガスを用いて、約 7 5 0 °C で減圧 C V D 法を用いてシリコン窒化膜 (下地層) 1 2 を形成する。

これらのシリコン酸化膜やシリコン窒化膜が成膜のための下地層 1 2 となり、下地層 1 2 の表面が被成膜面 1 2 a となる。これらが被成膜基板 1 0 2 を構成する。なお、熱酸化膜或いはシリコン窒化膜 1 2 上に配線が形成される場合があるが、この場合配線を含む全体が被成膜基板 1 0 2 を構成する。

#### 【 0 0 3 1 】

なお、この下地層 1 2 への成膜工程は、プラズマ C V D 法、低圧 C V D 法などを用いてもよい。

形成された直後の下地層 1 2 の表面では、図 3 ( a ) 或いは図 4 ( a ) に示すように、シリコン酸化膜或いはシリコン窒化膜の両者ともに空気（湿気を含む）と接触して水和し、化学的に不活性な状態にある。

#### 【 0 0 3 2 】

次に、図 2 ( b ) に示すように、被成膜基板 1 0 2 をアンモニア水からなるエッチング材 1 2、又は  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  の混合溶液からなるエッチング材 2 2 に浸漬する。このとき、下地層 1 2 の表面はアンモニアによってエッチングされ、表層に多孔質な層であるポーラス層 1 3 が形成される。ポーラス層 1 3 中ではシリコンのダングリングボンドが多数形成されている。このような下地層 1 2 の表面の状態を図 3 ( b ) 或いは図 4 ( b ) に示す。

#### 【 0 0 3 3 】

さらに、被成膜基板 1 0 2 を水洗した後、図 2 ( c ) に示すように、過酸化水素水（酸化剤）に浸漬する。これにより、下地層の表層に存在するポーラス層 1 3 中のシリコンのダングリングボンドと酸素が結びつき、即ちポーラス層 1 3 が酸化され、下地層 1 2 の表面はシリコン酸化物からなる極めて薄い層 1 4 で被覆される。このときの下地層 1 2 の表面の状態を図 3 ( c ) 或いは図 4 ( c ) に示す。

#### 【 0 0 3 4 】

次に、被成膜基板 1 0 2 を水洗した後、被成膜面 1 2 a を加熱などにより乾燥させると、表面改質処理が終了する。

上記改質処理に引き続き、被成膜基板 1 0 2 を成膜装置の反応チャンバに容れ、成膜ガスとして  $\text{High O}_3/\text{TEOS}$  成膜ガスを反応チャンバ内に送り出す。

そして、被成膜基板 1 0 2 を 4 0 0 °C 乃至 5 0 0 °C の温度範囲で加熱し、 $O_3$  と TEOS を熱的に反応させる。所定の時間、その状態を保持すると、図 2 (d) に示すように、下地層 1 2 上に High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 1 3 が形成される。

## 【 0 0 3 5 】

図 5 は、アンモニア水溶液による表面処理と酸化剤による表面処理とを別々に行う 2 ステップ処理を行った試料について、エッチング材のアンモニア水溶液の濃度に対する High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜の成長速度を示すグラフである。下地層として被成膜面にシリコン窒化膜 (S i N 膜) が露出しているものを用いた。

縦軸は線形目盛りで表した成長速度比 (%) を示し、横軸は対数目盛りで表した  $NH_3$  濃度 (w t %) を示す。なお、成長速度比は、表面依存性のないシリコン単結晶基板上での成長速度 6 0 n m / m i n を基準としている。比較のため、 $NH_3$  のみの表面処理を行い、酸化剤による表面処理を行わないで、High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜を成膜した場合の成長速度比についても調査した。△印はそのような表面処理を行った試料の成長速度比を示す。□印は  $NH_3$  のみの表面処理を行い、酸化剤による表面処理を行わない試料であって、その代わりに成膜前に  $O_2$  中に 8 m o l % の  $O_3$  を含む雰囲気中で温度約 4 5 0 °C に加熱し、1 5 0 秒間の表面酸化を行った試料についての成長速度比を示す。

## 【 0 0 3 6 】

図 5 に示すように、アンモニア濃度 0 . 0 5 w t % から 1 . 0 w t % の広い範囲で、High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜の成長速度比は 1 0 0 % に近い値を示している。一方、△印の試料では、約 6 0 % であり、□印の試料では約 8 7 % とかなり改善されている。

このことは、表面処理のうちアンモニア水によるエッチング処理だけでなく、続いて過酸化水素水或いはオゾン雰囲気中での酸化処理を行うことが、High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜の成膜に対する表面依存性の消去に有効であることが分かった。図 5 に示すように、この発明の表面処理を適用した試料のうち、アンモニアの濃度 0 . 1 w t % 以下のアンモニア水溶液で表面処理を行ったものが、特に好ましい。これにより、ボイドのない、表面が滑らかな High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜を形成することができた。



## 【0037】

次に、2ステップの表面改質処理のうち、1ステップ目の表面改質処理の改質剤としてアンモニア水のみを用いる代わりにアンモニア水と過酸化水素水との混合液を用いて表面改質処理を行った場合についても調査した。

表面改質剤として、過酸化水素水の濃度を4 wt %一定とし、アンモニア水中のアンモニア濃度を0.1乃至1.6 wt %の間で変化させたものを用いた。

## 【0038】

図6はその結果を示すグラフである。図6の縦軸は縦軸は線形目盛りで表した成長速度比(%)を示し、横軸は対数目盛りで表した $\text{NH}_3$ 濃度(wt%)を示す。なお、成長速度比は、表面依存性のないシリコン単結晶基板上での成長速度60 nm/minを基準としている。

比較のため、シリコン酸化膜( $\text{SiO}_2$ 膜)上でHigh  $\text{O}_3$ /TEOS CVD  $\text{SiO}_2$ 膜を成膜した場合の成長速度比(○印)とシリコン窒化膜(SiN膜)上で同じく成膜した場合の成長速度比(▲印)について調査した。

## 【0039】

図6に示すように、○印及び▲印の試料ともに、アンモニア濃度0.05 wt %から1.0 wt %を超える広い範囲で、High  $\text{O}_3$ /TEOS CVD  $\text{SiO}_2$ 膜の成長速度比は100%に近い値を示している。これにより、ボイドのない、表面が滑らかなHigh  $\text{O}_3$ /TEOS CVD  $\text{SiO}_2$ 膜を形成することができた。

なお、 $\text{NH}_3$ のみの表面処理も、酸化剤による表面処理もともに行わないで、High  $\text{O}_3$ /TEOS CVD  $\text{SiO}_2$ 膜を成膜した場合の成長速度比についても調査したが、熱酸化膜上で約40%であり、シリコン窒化膜上で約60%であった。

## 【0040】

以上のように、本実施の形態では、下地層12のシリコン酸化膜或いはシリコン窒化膜が露出する被成膜面を改質したのちに、 $\text{O}_3$ /TEOS反応ガスを用いた成膜を行っているので、形成されたHigh  $\text{O}_3$ /TEOS CVD  $\text{SiO}_2$ 膜13の流動性、平坦性、埋め込み性、段差被覆性(ステップカバーリッジ性)を向上することができる。

## 【0041】

特に、被成膜面をシリコン酸化物からなる化学的に安定な層 1 4 により被覆しているので、改質効果を維持することが可能となる。即ち、被成膜面 1 2 a の改質を行った後に、被成膜基板 1 0 2 を 1 0 日以上空气中に放置し、その後に、High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 1 3 を形成しても、形成されたHigh  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 1 3 の流動性、平坦化性、埋め込み性、段差被覆性を維持できた。

## 【 0 0 4 2 】

## (第 1 の実施例)

以下、第 1 の実施例について図 7 を参照しながら説明する。この実施例では、シリコン基板 2 1 上にゲート酸化膜 2 2 を形成し、その上に例えば多結晶シリコンからなるゲート配線 2 3 a, 2 3 b が形成され、さらにその上にシリコン窒化膜 2 4 が形成されているような被成膜基板 1 0 3 に本発明の実施の形態である被成膜面の改質方法を適用している。

## 【 0 0 4 3 】

図 7 に示すように、多結晶シリコンからなるゲート配線 2 3 a、2 3 b を形成した後に、減圧 CVD 法により、ジクロールシラン及びアンモニアからなる反応ガスを用いて、750℃で約 150 nm のシリコン窒化膜 ( $Si_3N_4$  膜) を形成し、下地層 2 4 とした。

次に、被成膜基板 1 0 2 の被成膜面をエッチング材に曝してエッチングし、さらに酸化剤に曝して酸化し、表面改質した。表面改質のための条件としては、エッチング材としてアンモニア水溶液を用い、濃度を 0.05 wt % から 1 wt % の範囲で変化させ、処理温度は 80℃、処理時間を 10 分間とした。次いで、水洗の後、濃度 4 wt %、温度 80℃の過酸化水素水に浸漬し、被成膜面を酸化した。これにより、シリコン酸化物からなる化学的に安定な薄い層 (下地層) 2 5 が形成される。

## 【 0 0 4 4 】

次いで、改質された下地層 2 4、2 5 の表面に膜厚 600 nm のHigh  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 2 6 を形成した。High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 2 6 の成膜条件のうち、 $O_3$ /TEOS の混合ガスからなる成膜ガス中のオゾン濃度を、 $O_2$ 中の $O_3$ 濃度 8 mol % の所謂高濃度とし、被成膜基板 1 0 3 の加熱温度を 450℃とした。

図 7 に示すように、ゲート配線 2 3 a、2 3 b 等の凹凸を有する被成膜面に対して、本実施例の被成膜面の改質方法を用いた処理を行った後に、High  $O_3$ /TEOS 成膜ガスを用いた CVD 法により成膜することにより、ゲート配線 2 3 a、2 3 b 等の凹凸を被覆してボイドのない、埋め込み性及び段差被覆性に優れた High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 2 6 を形成することができた。

(第 2 の実施例)

次に、第 2 の実施例について図 8 (a) を参照しながら説明する。この実施例では、幅が狭く、かつ深い溝が存在しているような被成膜面に本発明を適用している。比較のため、本発明の改質処理を行わないで下地層に成膜した比較例を図 8 (b) に示す。

【0 0 4 5】

図 8 (a) は被成膜面を改質処理した後に、High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 3 6 を形成したときの断面図であり、図 8 (b) は被成膜面を改質処理せずに、High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 3 7 を形成したときの断面図である。なお、図 8 (b) において、図 8 (a) と同じものには図 8 (a) と同じ符号を付している。

図 8 (a) に示すように、シリコンからなる半導体基板 3 1 に、幅が約 0.1  $\mu m$  で、深さが約 0.6  $\mu m$  の溝 3 2 を形成し、この溝 3 2 を有する半導体基板 3 1 表面に第 1 の実施例と同様な条件で  $SiO_2$  からなる熱酸化膜 3 3, 3 4 を形成して下地層とした。以上が被成膜基板 1 0 4 を構成する。

【0 0 4 6】

そして、その下地層の表面に High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 3 6、3 7 を形成して、その埋め込み性、及びステップカバーリッジ性について調べた。

下地層の表面の改質処理のうち第 1 のステップの改質材として、第 1 の実施例と異なり、アンモニア水と過酸化水素水の混合溶液を用いた。その混合溶液を温度 5 0 ~ 8 0  $^{\circ}C$  に加熱し、この中に被成膜基板 1 0 4 を 1 0 分間浸漬した。

【0 0 4 7】

次いで、第 2 のステップの酸化処理には、濃度約 4 w t % の過酸化水素水を用い、液温を 8 0  $^{\circ}C$  としてこのなかに被成膜基板 1 0 4 を約 1 0 分間浸漬した。これにより、熱酸化膜 3 3, 3 4 の表層にシリコン酸化膜 (下地層) 3 5 が形成さ

れる。

また、High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 3 6、3 7 の成膜条件は、オゾン濃度や被成膜基板 1 0 4 の加熱温度を第 1 の実施例と同じとした。

#### 【 0 0 4 8 】

図 8 (a) より、本実施例の被成膜面の改質方法を用いた改質処理を行った試料では、ボイドのない、表面が平坦化された High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 3 6 が形成されていることがわかる。

それに対して、表面改質処理をせずに High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 3 7 を形成したときでは、図 8 (b) のように、ボイド 3 8 が生じたり、膜 3 7 の表面が波うち、平坦な膜とすることができないことがわかる。

#### 【 0 0 4 9 】

以上のように、エッチング処理と酸化処理の 2 ステップ処理により、溝 3 2 等の非常に狭い凹部領域を有する下地層 3 3、3 4 の表面改質を行うと、溝 3 2 に対する High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 3 6 の埋め込み性、カバーレージ性を向上させることができる。

なお、上記実施の形態では、被成膜面に形成する絶縁膜として、High  $O_3$ /TEOS  $SiO_2$  膜を用いているが、他のシリコン含有有機化合物（例えば、ヘキサメチルジシロキサン (HMDSO) 等のシロキサンやトリメトキシシラン (TMS) 等のアルコキシシランなど）と酸化性ガス（例えば、 $O_2$ 、 $O_3$ 、NO、 $N_2O$  など）の組み合わせにより成膜した絶縁膜を用いてもよい。

#### 【 0 0 5 0 】

また、被成膜面に形成する絶縁膜として、 $SiO_2$  膜を形成した場合、被成膜面と極めて相性が  $SiO_2$  膜を形成した場合、被成膜面と極めて相性が  $SiO_2$  膜のほか、PSG (Phosphosilicate glass) 膜、BSG (Borosilicate glass) 膜又は BPSG (Borophosphosilicate glass) 膜のうちいずれかを用いてもよい。PSG 膜を成膜する場合の成膜ガスとして、 $O_3$  と TEOS と TMP (Trimethylphosphite:  $P(OCH_3)_3$ ) 又は TMOP (Trimethylphosphate:  $PO(OCH_3)_3$ ) との混合ガスを用い、BSG 膜を成膜する場合の成膜用ガスとして、 $O_3$  と TEOS と TMB (Trimethylborate:  $B(OCH_3)_3$ ) との混合ガスを用い、BPSG 膜を成膜する場合の成膜用

ガスとして、 $O_3$ とTEOSとTMBとTMP又はTMOPとの混合ガスを用いることができる。

【0051】

また、上記実施例の改質処理のときに、被成膜基板102、103、104に超音波やメガソニックを加えながら改質処理を行うと更に改質効果を向上させることができる。また、処理溶液をポンプで循環させて、被成膜面に溶液を衝突させることでも処理効果を向上させることができる。

【0052】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、被成膜面にアンモニア、ヒドラジン、アミン、アミノ化合物或いはこれらの誘導体を含むガス、又は水溶液を接触させ、続いて、被成膜面に過酸化水素、オゾン、酸素、硝酸、硫酸或いはこれらの誘導体を含むガス又は水溶液を接触させている。

【0053】

即ち、被成膜面に対してエッチングしてまず化学的に活性化した後に、続いて被成膜面を酸化している。このため、室温付近という低温で被成膜面の酸化が可能であり、これにより容易に下地依存性を消去することができる。

特に、アンモニア、或いはヒドラジン化合物を含む水溶液は表面張力が小さく、またガスを用いる場合には特に狭く且つ深い凹部内にも改質材が行き渡って、そのような微細な凹部内の下地依存性を消去することが可能である。

【0054】

従って、上記のようにして下地依存性を消去した被成膜面に熱CVD法等により成膜した場合、表面荒れやボイド等のない膜質の優れた層間絶縁膜やカバー絶縁膜を成膜速度の低下をきたすことなく形成することができるとともに、狭く且つ深い凹部を完全に埋め込むことができる。

これにより、デバイスの微細化、高密度化を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施の形態の下地表面改質方法を示すフローチャートである。

【図 2】

(a) 乃至 (d) は、本発明の実施の形態の下地表面改質方法を示す断面図である。

【図 3】

(a) 乃至 (c) は、本発明の実施の形態の一連の改質処理工程における  $\text{SiO}_2$  膜からなる下地層表面の状態を示す図である。

【図 4】

(a) 乃至 (c) は、本発明の実施の形態の一連の改質処理工程における  $\text{SiN}$  膜からなる下地層表面の状態を示す図である。

【図 5】

本発明の実施の形態の下地表面改質方法における、改質処理の有無による被成膜面への  $\text{CVD}$  膜の成長速度の比較調査結果を示すグラフである。

【図 6】

本発明の実施の形態の下地表面改質方法における、下地層の種類による被成膜面への  $\text{CVD}$  膜の成長速度の比較調査結果を示すグラフである。

【図 7】

本発明の第 1 の実施例の下地表面改質方法を示す断面図である。

【図 8】

(a) は本発明の第 2 の実施例の下地表面改質方法を示す断面図であり、(b) は下地表面を改質処理せずに成膜したときの比較例を示す断面図である。

【図 9】

従来例に係る被成膜面への  $\text{CVD}$  膜の成膜後の状態を示す断面図である。

【図 10】

(a) 乃至 (d) は、従来例に係る被成膜面の改質処理方法について示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 1、2 1、3 1 半導体基板、
- 1 2 下地層、
- 1 2 a 被成膜面、

1 3 ポーラス層

1 4、2 5、3 4、3 5 シリコン酸化膜（下地層）

1 5  $O_3$ /TEOS  $SiO_2$ 膜（絶縁膜）、

2 4 シリコン窒化膜（下地層）、

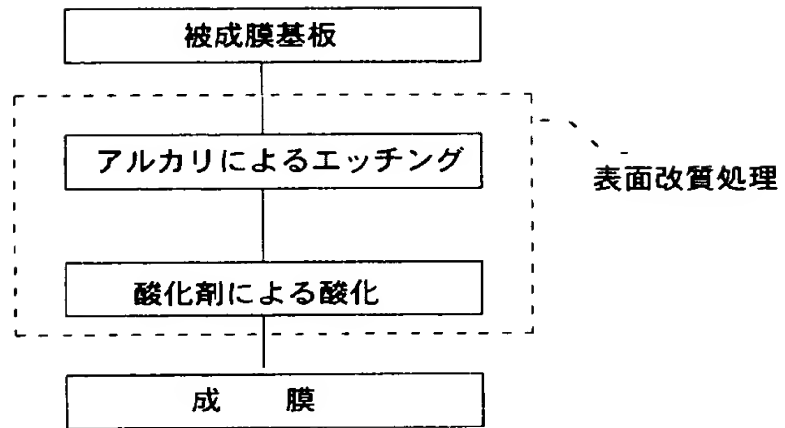
3 2 溝、

3 4 熱酸化膜、

1 0 2、1 0 3、1 0 4 被成膜基板。

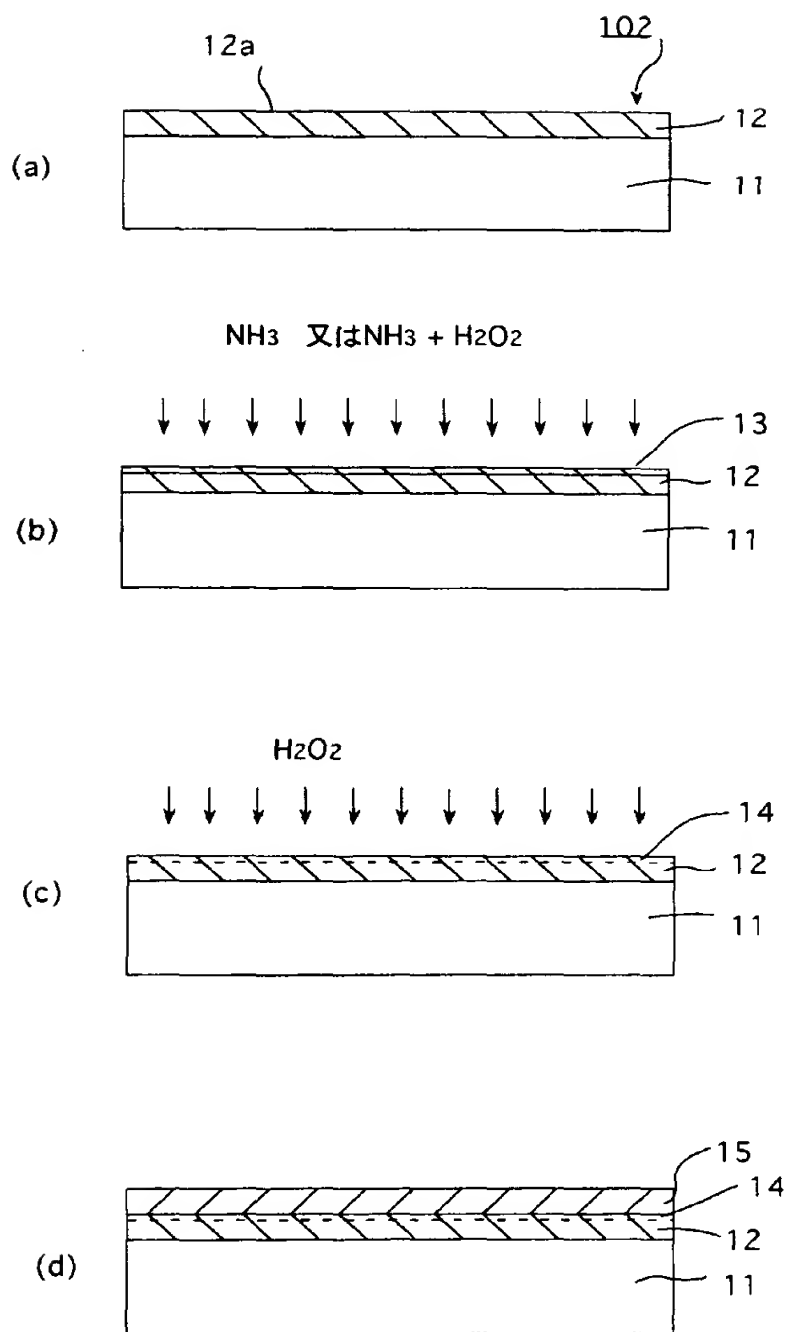
【書類名】 図面

【図 1】

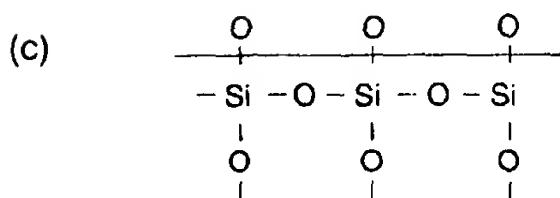
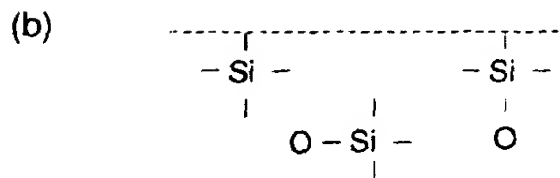
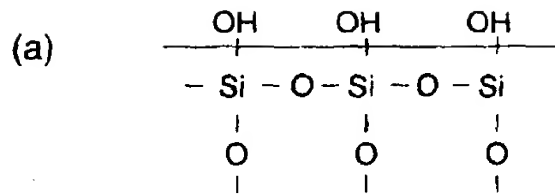




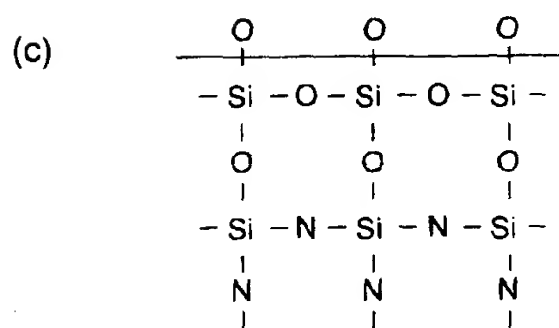
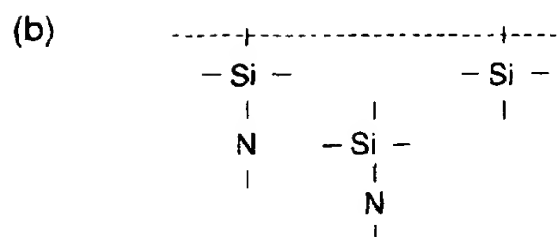
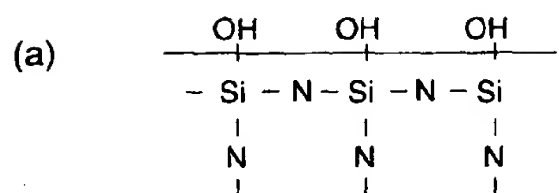
【図 2】



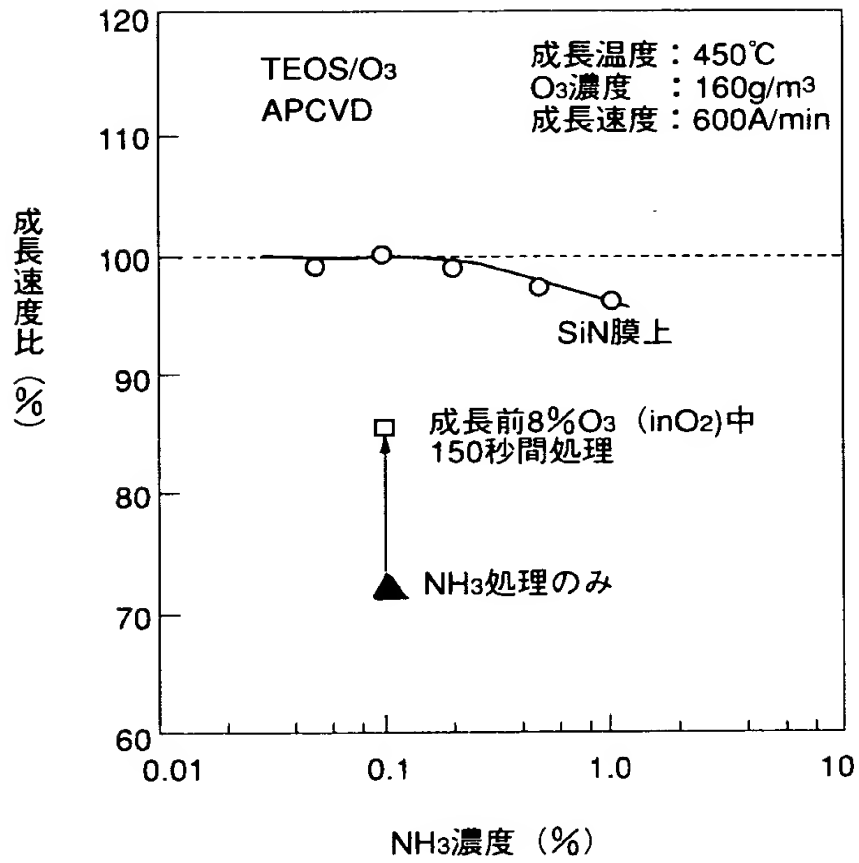
【図 3】



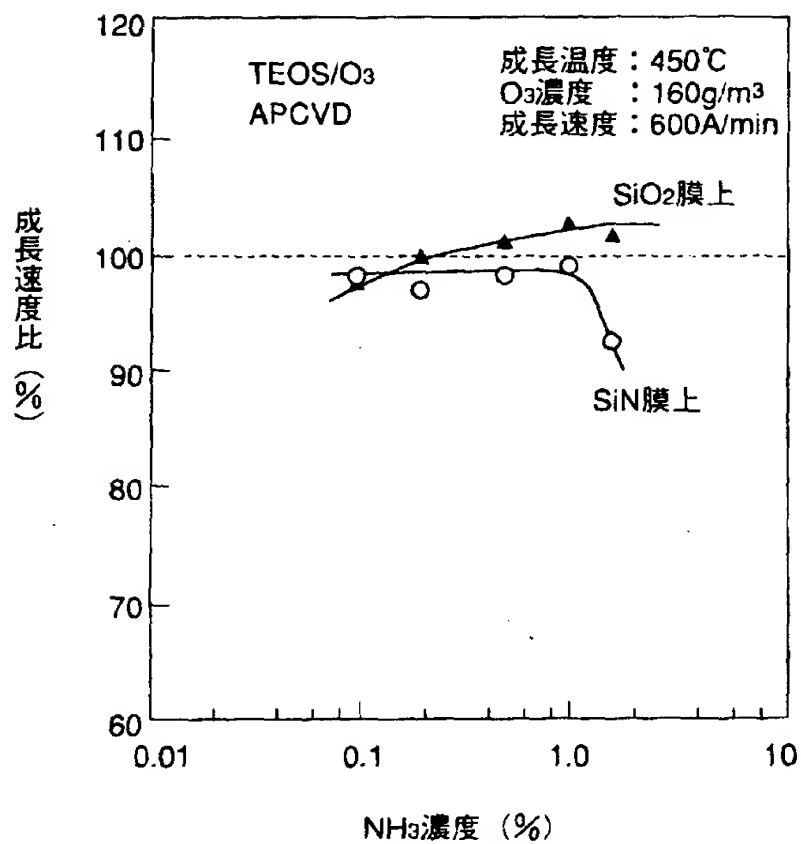
【図 4】



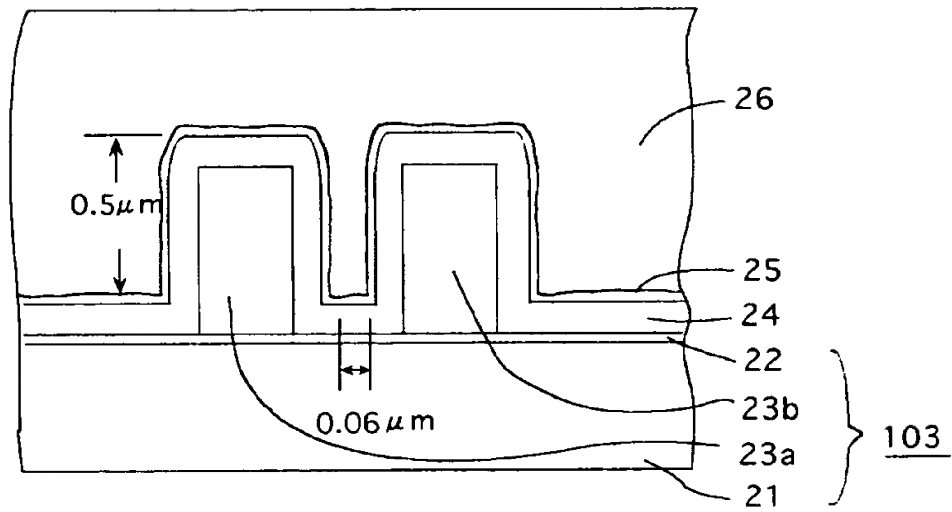
【図 5】



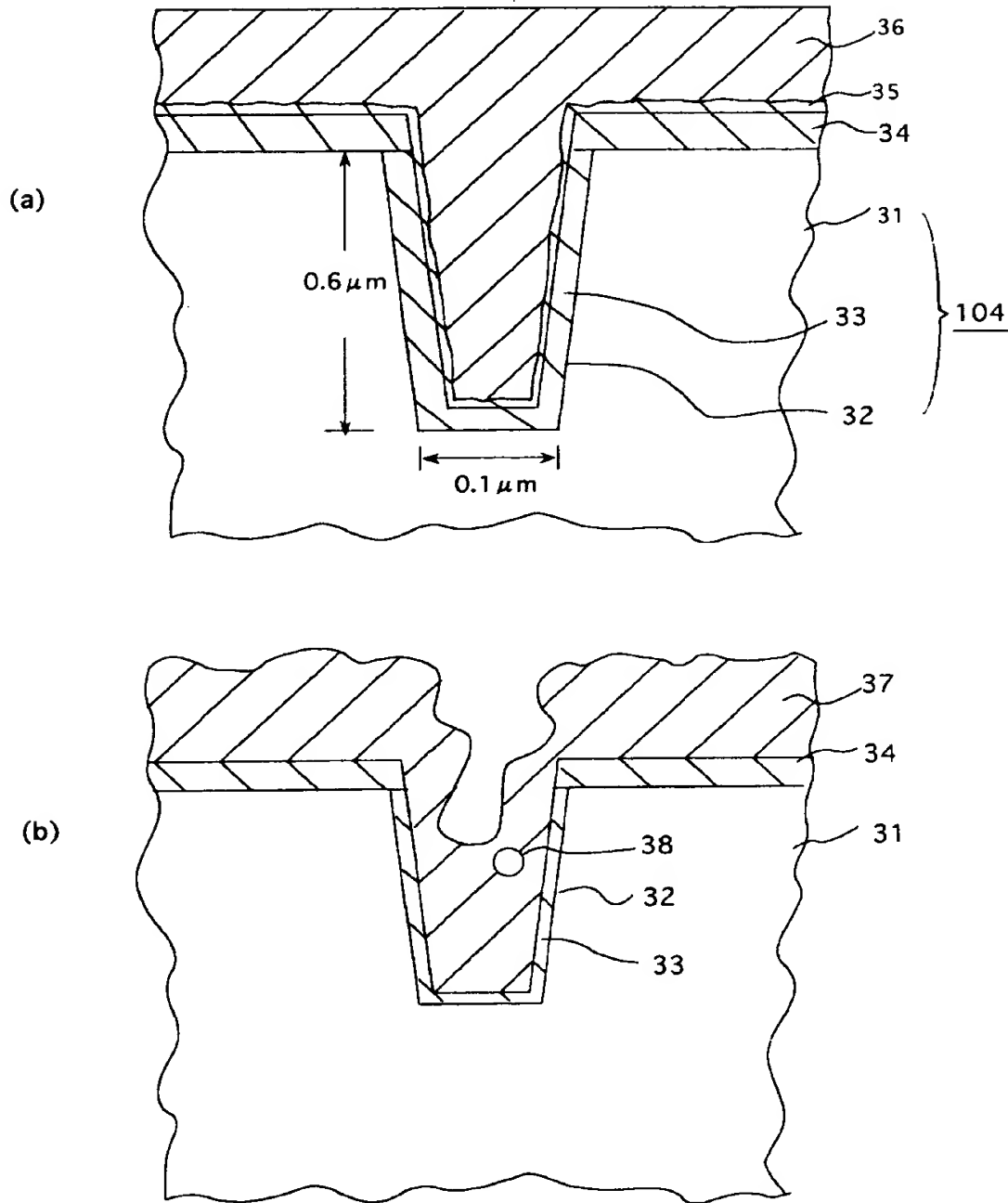
【図 6】



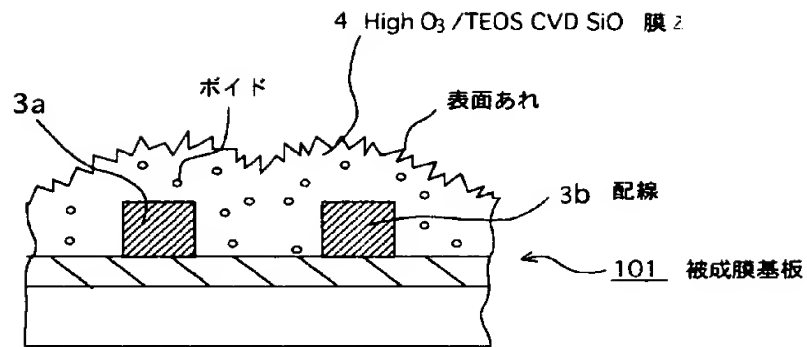
【図 7】



【図 8】

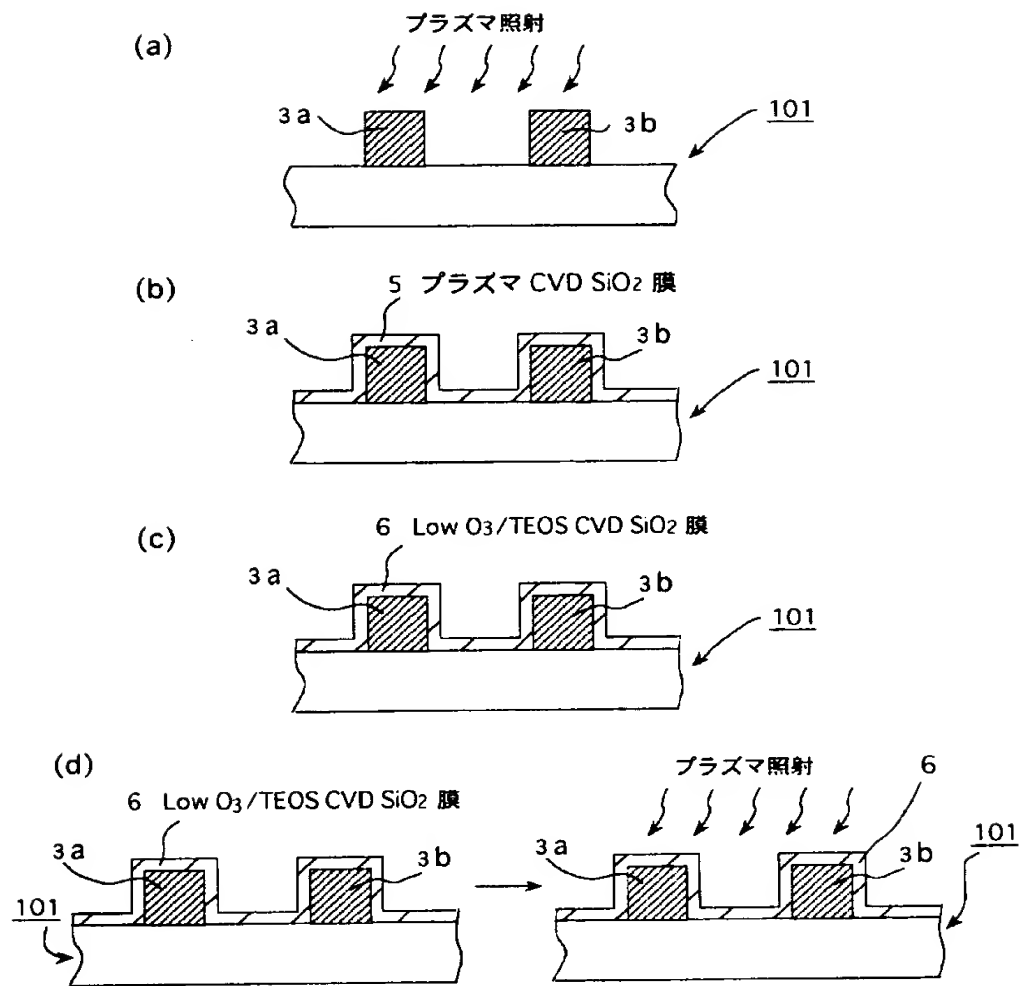


【図 9】





【図 1 0】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 プラズマ照射或いは高温加熱、真空中の処理等の付加的なエネルギーを用いることなく、極めて簡単な手法により被成膜面への成膜に対する下地依存性をほぼ完全に消去することができる被成膜面の改質方法及びこの改質方法を用いた半導体装置の製造方法を提供する。

【解決手段】 被成膜基板 1 0 2 の被成膜面 1 2 a に絶縁膜 1 5 を成膜する前の被成膜面 1 2 a に、アンモニア、ヒドラジン、アミン、アミノ化合物或いはこれらの誘導体を含むガス、又は水溶液を接触させる工程と、次いで、過酸化水素、オゾン、酸素、硝酸、硫酸或いはこれらの誘導体を含むガス又は水溶液を被成膜面 1 2 a に接触させる工程とを有する。

【選択図】 図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 3 9 0 0 0 2 7 6 1 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 1 0 月 3 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都港区三田 3 丁目 1 1 番 2 8 号  
氏 名 キヤノン販売株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 0 年 6 月 1 3 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都港区三田 3 丁目 1 1 番 2 8 号  
氏 名 キヤノン販売株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [391007873]

|          |                |
|----------|----------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年12月28日    |
| [変更理由]   | 新規登録           |
| 住 所      | 東京都港区港南2-13-29 |
| 氏 名      | 株式会社半導体プロセス研究所 |